



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ N.º de publicación: **ES 2 081 249**

⑫ Número de solicitud: 9301612

⑬ Int. Cl.º: C03C 4/02

C03C 3/078

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: 17.07.93

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: 16.02.96

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: 16.02.96

⑱ Solicitante/s:
Cristalerías de Mataró, S.C.O.C.L.
Ctra. de Mata, Km. 0,9
08304 Mataró, Barcelona, ES

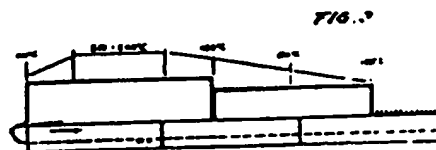
⑲ Inventor/es: Guirao Nicolás, Joan

⑳ Agente: Morgades Manonelles, Juan Antonio

㉑ Título: **Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámpara de iluminación.**

㉒ Resumen:

"Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación". El procedimiento de obtención de vidrio rojo de cobre, se basa en la incorporación inicial en el momento que se procede a la preparación de materias primas, de agentes cromóforos, por ejemplo, $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}$ y un reductor iónico C a la composición de vidrio sodocálcico escogido, lo cual permitirá obtener un desarrollo correcto del color final y definitivo durante el proceso de fusión, afino y reposo. A continuación se procede a la fusión de la materia prima con el agente cromóforo añadido a una fusión en continuo, siendo imprescindible el mantener unas condiciones de atmósfera de horno determinadas (presión parcial del oxígeno acotada), para el desarrollo de los denominados precromóforos, estado intermedio antes de obtener el color definitivo cromóforo.



ES 2 081 249 A1

DESCRIPCION

La presente solicitud de Patente de Invención consiste conforme indica su enunciado en un "Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación", cuyas nuevas características de construcción, conformación y diseño, cumple la misión para la que específicamente ha sido concebido, con una seguridad y eficacia máxima.

Los materiales vítreos, al igual que otros materiales, dan lugar a fenómenos de absorción óptica como resultado de la interacción de sus componentes con la radiación electromagnética que incide sobre ellos. A título instructivo, la zona del espectro que abarca la radiación electromagnética, se reduce a la comprendida entre 10^2 y 10^3 nm, en la que se encuentra incluida la zona visible y la ultravioleta e infrarroja próximas. Cuando el material vítreo interactúa con esta zona de radiación, puede absorber parte de la energía transformándola en calor, dando lugar a un incremento de su contenido energético que, primera aproximación, podría expresarse como sumatorio de los incrementos de su energía electrónica, vibracional y rotacional.

Si al incidir un haz de luz blanca sobre un vidrio este absorbe la energía de todas las radiaciones de distinta longitud de onda que componen el haz de luz blanca en la misma proporción, el vidrio resulta incoloro. Por el contrario, si la absorción de energía se lleva a cabo con desigual intensidad y de manera selectiva, sobre las distintas longitudes de onda que componen el haz de luz blanca, el material vítreo mostrará una coloración, según la resultante de la adición de los restantes componentes espectrales que pasen a su través.

La mayoría de los componentes principales de vidrio inorgánicos, bien los denominados formadores de red, bien los modificadores de red, dan lugar a una interacción con la luz blanca correspondiente al tipo descrito en primer lugar, por lo que los materiales formulados con estos óxidos (composiciones básicas) dan lugar a vidrios incoloros.

Sin embargo, otro tipo de componentes que se introducen en la composición como componentes minoritarios, bien de forma involuntaria o voluntaria, dan lugar a la aparición de fenómenos de interacción con la luz blanca similares a los descritos en segundo lugar, por lo que los materiales vítreos así obtenidos presentan coloración. Este tipo de componentes denominados agentes colorantes, dan lugar a los grupos cromóforos responsables de la absorción luminosa selectiva que determina su coloración.

Los vidrios coloreados se obtienen pues, añadiendo el agente colorante de forma voluntaria desde hace muchos años, añadiendo a las composiciones básicas numerosos óxidos que dan lugar a cromóforos, que producen un color particular, relacionado con un tipo de absorción específica.

Así, las demandas que se hacen a la industria del vidrio para producir vidrios de transmisión controlada, son muy variadas y pueden ir, desde la solicitud de vidrios incoloros, los que se anulan el indeseado color producido por las impurezas de

materias primas, para la obtención de vidrios para la decoración, cristalerías de mesa, y otros, para la obtención de vidrios con transmisión selectiva para aplicaciones técnicas específicas, como puede ser el caso que nos ocupa de la obtención de vidrios rojos para la iluminación.

La aparición de espectrofotómetros de absorción, aplicados sobre todo en la zona del espectro ultravioleta - visible - infrarrojo próximo, permitió avanzar notablemente en el estudio de correlación de los tonos de color del vidrio con los cromóforos responsables de la absorción característica.

Así, el estudio de los espectros de absorción óptica de los vidrios, permite establecer especificaciones de colores "oficiales" para ciertas especificaciones de uso técnico, sobre todo a partir de la consolidación de trabajos de investigación sobre el tema.

Haciendo llegar un haz de luz blanca de intensidad conocida sobre el vidrio coloreado correspondiente y recogiendo y midiendo la luz transmitida, es posible obtener el espectro de absorción óptica de un vidrio, demostrándose que la absorción óptica, es función del espesor del vidrio D, de la concentración de la sustancia absorbente C y del coeficiente de extinción molar E, magnitud característica que depende de la composición del vidrio, de la temperatura y de la longitud de onda de la radiación con la que interactúa.

La absorción óptica de los vidrios debe representarse, por lo tanto, como la variación espectral continua de E en función de longitud de onda de la radiación, que se obtiene a partir de los correspondientes espectros de transmitancia. El análisis numérico de los espectros en función de longitud de onda, a veces muy complejos, mediante métodos matemáticos como los de deconvolución gaussiana, permiten en muchos casos establecer las aportaciones de distintos grupos cromóforos en un espectro solapado.

Concluyendo, la transmisión espectral de un vidrio puede referirse a las denominadas coordenadas de color del vidrio, para la luz transmitida, que son los términos con los que hoy en día se caracterizan y comparan colores desde un punto de vista industrial. Así pues y resumiendo, el agente colorante incorporado al vidrio, da origen a su cromóforo cuya absorción específica da lugar a la coloración del vidrio, susceptible de ser diferenciada a partir de los espectros de absorción molecular en función de la longitud de onda de la radiación, por una serie de bandas situadas a longitudes de onda determinadas para cada cromóforo.

La introducción en la composición vítrea de mezclas de estos agentes colorantes, dan lugar a vidrios coloreados de distintos tonos e intensidad, siendo prácticamente infinitas las posibilidades de coloración que pueden obtenerse en vidrio, y que la industria del vidrio ha venido desarrollando de forma empírica desde su nacimiento, prácticamente en los albores de la tecnología humana, para mejor comprensión de la diferencia que queremos establecer entre agente colorante y "cromóforo", podríamos acudir al caso de los denominados vidrios ámbar, utilizados por ejemplo, en la fabricación de botellas de cerveza. Este

color ámbar, se produce introduciendo azufre y hierro como agentes colorantes en vidrios de Si_2O - CaO - Na_2O , pero dicho color solo se desarrolla cuando el vidrio se funde y obtiene en condiciones fuertemente reductoras, las cuales se obtienen añadiendo carbón a la mezcla vitrificable, por lo que se puede considerar al carbón también como agente colorante. De hecho, durante años se ha denominado a los vidrios ámbar como vidrios azufre - carbón.

Coloración ámbar se obtiene a partir de las absorciones debidas a las bandas selectivas de iones S^{2-} e iones Fe^{2+} , siendo ambos iones los "cromóforos" resultantes de utilizar como agentes colorantes óxidos de azufre, hierro y carbón. Detalles al respecto pueden encontrarse en la obra ya citada de Bamford o en los trabajos de Douglas y Zaman, Karlsson y Harding y Ryder. A partir de los últimos estudios efectuados sobre el tema, podemos concretar que la coloración de los vidrios se obtienen por dos mecanismos fundamentales.

a) La coloración por especies iónicas disueltas en el vidrio (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , V^{5+} , VO^{2+} , y otros), con un grado de división iónica o molecular, en el que el orden de magnitud del grupo cromóforo es de aproximadamente 1 nm. Los cationes constituyen los grupos cromóforos, que se incorporan a la estructura del vidrio rodeándose de ligandos y forman determinados poliedros de coordinación.

La coloración obtenida depende fundamentalmente de:

- El estado de oxidación del catión.
- De la coordinación.

b) La coloración producida por cromóforos que se encuentran dispersos, como agregados, en forma coloidal o microcristalina en el seno del vidrio, y en las que el grupo cromóforo (Cu_2O , Ag^0 , Au^0) presenta un tamaño de un orden de magnitud comprendido entre 1 nm y 100 nm.

Estos cromóforos coloidales o microcristalinos se forman por agrupaciones de átomos, metálicos o no, en estado elemental, o bien por agrupamientos moleculares.

Mientras que en los vidrios coloreados por iones la coloración no cambia al someterlos a un tratamiento de recocido y únicamente depende, como ya se especificó, del estado de oxidación del colorante y de su coordinación, en el tipo de vidrios que ahora consideramos, el desarrollo del color requiere un revelado térmico o proceso de termocoloración, conocido normalmente como revelado.

Así, el agente colorante se introduce en la composición incorporándose al fundido, sin dar lugar a la formación de grupos cromóforos, por lo que los vidrios así obtenidos si se enfrían rápidamente desde su estado de fusión, permanecen incoloros o solo muy débilmente coloreados, aunque en ellos ya preexistan algunos gérmenes en estado de dispersión atómica o molecular. Su color típico solo le adquieren cuando posteriormente se vuelven a calentar o cuando se enfrían controladamente dentro de intervalo determinado de temperatura en el que los átomos o iones gocen de la movilidad suficiente para depositarse sobre los gérmenes

y formar los respectivos agregados cromóforos. Puesto que estos están casi siempre constituidos por especies químicas reducidas, puede considerarse como otra característica general de estos vidrios, la de tener que ser fundidos en condiciones reductoras más o menos intensas.

Como ya indicamos e independientemente de la naturaleza del cromóforo, la coloración obtenida depende de tres parámetros fundamentales.

- De la composición base.
- De la temperatura.
- De la atmósfera de fusión.

Estos tres parámetros son críticos en la obtención industrial de los vidrios y de aquí la necesidad de estudiar apropiadamente cada uno de ellos para obtener el color final deseado.

En la fabricación discontinua, estos parámetros son fácilmente controlables y la obtención de vidrios de variados colores, con hornos de crisol es fácil, de aquí que estemos acostumbrados a ver piezas de decoración de vidrio de diversos colores (rojo entre ellos), que pueden adquirirse a precios muy módicos en pequeñas fábricas, donde incluso la obtención de estos vidrios es utilizada como atracción artística.

Sin embargo, en la fabricación continua y automática, utilizándose hornos balsa continuos, el control de estos tres parámetros no es fácil, aumentando las dificultades a la hora de considerar los inconvenientes que se añaden al tener en cuenta los fenómenos de segregación que pueden tener lugar en la cuba de vidrio, y que pueden afectar de forma muy importante a la homogeneidad del color deseado.

En cuanto se refiere al color rojo rubí en concreto y, exceptuando algún caso aislado en el que puede obtenerse por coloración iónica con neodimio, algunos otros carentes de interés práctico y que no son exactamente rojos, y otros para sistemas de composición muy concretos y con mecanismos de coloración no muy bien conocidos, que se encuentran actualmente en estudio, la única forma práctica de obtenerlos es a partir de cromóforos en estado coloidal, lo que obliga al ya mencionado revelado térmico, que presenta grandes dificultades desde el punto de vista de una fabricación continua y automática, dificultad que se ve aumentada en la práctica al poseer las piezas industriales diferentes espesores que alteran notablemente los correspondientes fenómenos de absorción luminosa.

Para obtener vidrios rojos rubí se utilizan habitualmente una serie de agentes de coloración, que producen cromóforos en estado coloidal, y que podemos resumir en tres grandes grupos:

Grupo I. - Los que contienen el cromóforo coloidal en estado elemental (Au , Si , P), que utilizan como agentes colorantes diferentes formulaciones a partir de sales u óxidos (HAuCl_4 , $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$, SiO_2 y otros) y reductores más o menos enérgicos. Denominados rojos rubí de oro, silicio y fósforo.

Grupo II. - Los que contienen el cromóforo coloidal en estado de sulfuro y/o seleniuro (SeCd ,

$\text{Se}_7\text{S}_2\text{Cd}_{(e+y)}$), que utilizan como agentes colorantes diferentes formulaciones a partir de sulfuros, seleniuros y óxidos (SeCd , $\text{CdO}+\text{Na}_2+\text{Se}$), y reductores más o menos enérgicos. Denominados rubí de sulfoseleniuro de cadmio.

Grupo III. - Los que probablemente contienen el cromóforo coloidal en estado de óxido y elemento ($\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}$), que utilizan como agentes colorantes diferentes formulaciones a partir de los óxidos (CuO) y reductores más o menos enérgicos.

En los tres grupos el proceso de obtención es el mismo: disolución iónica del agente colorante en el vidrio, su reducción a un estado de valencia inferior al estado elemental y su precipitación y agregación coloidal por tratamiento térmico.

Así, indudablemente los rojos rubí de oro y cobre son los más importantes, tanto desde el punto de vista histórico (son conocidos desde muy antiguo) como por la pureza del color obtenido. Su fabricación siempre se ha realizado mediante fusión discontinua (fusión en crisol), incluso actualmente, sin que conozcamos empresas que fabriquen este tipo de vidrios en fabricación automática y en continuo.

Ambos tipos de vidrios tienen en común las críticas condiciones que se requieren para su obtención, lo que ha determinado que prácticamente la totalidad de la producción industrial de vidrios rojos para aplicaciones técnicas se base, actualmente en la coloración producida por seleniuros y sulfoseleniuros de cadmio. El empleo de estos componentes permite un mejor control de la coloración, si bien el proceso presenta, también, algunas dificultades, una de las cuales estriba en la dificultad de poder reproducir fielmente la misma tonalidad, amén de que las características cromáticas y de absorción de estos vidrios no es tan buena como las propias de los vidrios de oro y cobre.

La obtención de los vidrios rojos de cadmio está incluso reconocido en las legislaciones vigentes en la actualidad, en la Comunidad Económica Europea y las que presumiblemente se desarrollarán en los próximos años, señalan al cadmio como un elemento contaminante, altamente peligroso para la salud humana.

La utilización masiva de este compuesto en la técnica de deposición o la fusión masiva (que necesita la fabricación automática continua) de vidrios que contienen cadmio, en una fabricación automática, daría lugar a una fuerte volatilización de este elemento por la chimenea del horno, con alta capacidad de contaminación ambiental.

Estos dos motivos, el incremento de producción previsto que obligará a la fabricación automática en continuo y el carácter altamente contaminante del cadmio, utilizado como cromóforo para la obtención del vidrio rojo rubí, obligan tanto a la sustitución de la tecnología de fabricación de estos productos, sustituyéndola por la obtención de bulbos coloreados en masa en fabricación en continuo automática, como a la sustitución de los cromóforos a base de cadmio por otros capaces de dar lugar a coloraciones rojas puras.

Por lo tanto y excluidos los vidrios de cadmio, por los motivos antedichos, de las otras dos posi-

bilidades alternativas hoy conocidas para obtener la coloración roja rubí en masa, (cromóforos de oro o cromóforos de cobre), la última de ellas, utiliza cromóforos de cobre para abordar la fabricación automática y continua de vidrios rojo rubí, parece la más conveniente.

Esta decisión que ha desembocado en el proyecto que tiene por objeto la presente patente, viene apoyada por las diferentes consideraciones:

Los agentes colorantes utilizados para la obtención de los cromóforos rubí de oro, son naturalmente más caros, que los propios para obtener vidrio rubí de cobre (para concentraciones análogas).

La escasa solubilidad del oro en el vidrio implica graves inconvenientes para obtener la correcta homogeneidad del cromóforo en el fundido.

La escasa solubilidad ya comentada, origina que la intensidad del color sea menor en los rubí de oro que en los de cobre, lo que representa un grave inconveniente para la fabricación de productos de espesor fino, como el que nos ocupa, en los que se requieren intensas coloraciones.

Por todo lo antedicho, se toma como base de partida para el desarrollo del procedimiento aquí presentado, utilizar cromóforos a base de cobre, para intentar obtener en fabricación automática continua, vidrios para lámparas de iluminación, por la fusión de la composición adecuada y desarrollo del color por tratamiento térmico, como alternativa a la tecnología utilizada actualmente.

Los primeros bulbos de vidrio, utilizados por los fabricantes de lámparas eléctricas, procedían de fusiones realizadas en hornos de crisoles y conformado manual, en estos procesos se usaban tal como hemos dicho, agentes colorantes cromóforos, una mezcla de sulfuro de cadmio y selenio metálico, el vidrio base era habitualmente una composición sodocálcica.

Al ir incrementándose la demanda de lámparas eléctricas, en general, las empresas dedicadas a su fabricación mejoraron y automatizaron al máximo sus procesos de montaje, lo que requería una mayor precisión en las dimensiones (diámetros, espesores, ovalización, etc. de los bulbos utilizados).

La productividad requerida por estos procesos de montaje, exige la automatización del proceso de conformado de los bulbos de vidrio para poder ofrecer las garantías de dimensionado, solicitadas por las exigencias de los nuevos procesos de montaje de alta producción.

La demanda de lámparas infrarrojas - rojas, de incandescencia, y por ello de bulbos de vidrio rojo era insuficiente para poderse plantear un proceso de fusión en continuo y conformado automático. No obstante, las máquinas de montaje precisaban de unas tolerancias de sus dimensiones, solo garantizadas por un proceso de conformado automático.

Para poder satisfacer por un lado las necesidades de las cadenas de montaje y por el otro la poca cantidad de bulbos de vidrio rojo a suministrar, se desarrolló un nuevo proceso de obtención de vidrio rojo, este consiste básicamente en la deposición por volatilización en alto vacío de una película finísima de una mezcla de sulfuro de cadmio y selenio metálico, en la superficie interior de

bulbos de vidrio sodocálcico - incoloro, conformados automáticamente.

El proceso de deposición se realiza en una máquina de proceso semiautomático, esta está provista de un transformador y de un sistema de bombas de vacío. El transformador está conectado a la red de 220 V, con una salida de tensión que puede oscilar de 0 a 12 V, esto se consigue con un regulador de intensidad. Con este transformador y mediante conexiones eléctricas se alimentan varios puntos de consumo, formados por electrodos y filamentos de wolframio insertados en estos, actuando a su vez como fuentes de calor. Entre el filamento de diseño específico, se coloca una pequeña bandeja de molibdeno en la que se deposita una pastilla obtenida por compresión de una mezcla de sulfuro de cadmio y selenio metálico.

Todo este conjunto eléctrico queda ubicado en el interior del bulbo de vidrio incoloro a tratar.

Se somete el interior del bulbo a vacío hasta alcanzar una presión interior del orden de 0,001 - 0,0001 Torr., seguidamente se reduce el paso de intensidad de corriente al filamento, este alcanza una elevada temperatura que provoca la evaporación de una porción de la mezcla de sulfuro de cadmio y selenio metálico, el vapor metálico que tiende a ocupar la totalidad del volumen del bulbo, finalmente choca con las paredes frías del propio bulbo produciéndose la solidificación de dicho vapor provocándose una adherencia de una película fina que al paso de la luz blanca visible, emite una luz de coloración roja.

El grosor de la película depositada en la superficie interior del bulbo depende proporcionalmente de la intensidad de corriente aplicada y del tiempo de la misma, para un mismo valor de presión interna.

El procedimiento preconizado en la presente patente de fabricación, pretende sustituir el proceso anteriormente descrito costosísimo para aplicar en grandes series de fabricación, por uno de coloración directa en masa que suministra el producto directamente conformado, sin necesidad de tratamientos posteriores al propio de producción.

Con ello, se pretende eliminar las posibles fuentes de contaminación ambiental que podrían derivarse de la obtención de estos productos vítreos a base de compuestos de cadmio.

Otros detalles y características de la actual solicitud de Patente de Invención, se irán poniendo de manifiesto en el transcurso de la descripción que a continuación se da, en que se hace referencia a los dibujos que a esta memoria se acompañan en la que, de manera un tanto esquemática, se representan los detalles preferidos. Esos detalles se dan a título de ejemplo, haciendo referencia a un caso posible de realización práctica, pero no queda limitado a los detalles que allí se exponen; por tanto esta descripción debe ser considerada desde un punto de vista ilustrativo y sin limitaciones de ninguna clase.

La figura nº 1, representa los espectros característicos de una serie de agentes colorantes, (a) de óxido de cobalto, (b) óxido de níquel, (c) óxido cúprico, (d) óxido de hierro.

La figura nº 2, representa la variación de la curva de absorción característica del óxido de níquel en función de la composición del vidrio

base, situándose en ordenadas la longitud de onda en (nm).

La figura nº 3, es una vista lateral en alzado de una unidad de tratamiento térmico según el procedimiento preconizado.

La figura nº 4, es un detalle según figura nº 3.

El procedimiento de fabricación comprende las siguientes operaciones:

- Incorporación dentro de un intervalo específico de concentración de agentes cromóforos y reductor a una composición de vidrio sodocálcico.
- Fusión de las materias primas con los agentes cromóforos aun intervalo de temperaturas programado y con una atmósfera controlada.
- Proceso de afinado.
- Proceso de reposo.

El procedimiento de obtención de vidrio rojo de cobre, se basa en la incorporación inicial en el momento que se procede a la preparación de materias primas, de agentes cromóforos por ejemplo, $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}$ y un reductor iónico C a la composición de vidrio sodocálcico escogido, lo cual permitirá obtener un desarrollo correcto del color final y definitivo durante el proceso de fusión, afino y reposo.

A continuación se procede a la fusión de la materia prima con el agente cromóforo añadido a una fusión en continuo, siendo imprescindible el mantener unas condiciones de atmósfera de horno determinadas (presión parcial del oxígeno acotada), para el desarrollo de los denominados precromóforos, estado intermedio antes de obtener el color definitivo cromóforos.

Una vez obtenidos los bulbos por conformado automático, con un correcto desarrollo de sus precromóforos, se deberán de someter a un tratamiento térmico a temperaturas por encima de su temperatura superior de recocido, durante un tiempo determinado, para que se segreguen los cromóforos de su estado anterior precromóforo, o aumenten de tamaño los cristales segregados durante el proceso de conformado.

Finalmente se procede a una etapa de tratamiento térmico, la cual precisa de una unidad diseñada y construida específicamente para tal fin, pues en el caso de utilizar unidades de tipo estándar, se podrían deformar los bulbos con cierta facilidad.

Los intervalos específicos de concentración de cromóforos son los siguientes:

Oxido cuproso (Cu_2O) de 0,1 a 2,0% en peso sobre el total de vidrio obtenido.

Oxido de estaño (IV) de 0,1 a 2% en peso, sobre el total de vidrio obtenido.

El reductor iónico utilizado será carbón en polvo de 0,02 a 0,25% en peso, sobre el total de vidrio obtenido.

En el proceso de fusión en continuo de la materia prima más el cromóforo, más el reductor, se observará unos intervalos de temperatura de 1.300° a 1.500°C, siendo el intervalo de concentración en volumen de la composición de los gases

que componen la atmósfera del denominado proceso de fusión, el siguiente:

CO₂: 9,5 a 10,5%
H₂O: 16 a 17,5%
N₂: 72 a 73%
O₂: 0,0 a 1,7%

En el proceso de afino se observará un intervalo de temperaturas de 1.400 a 1.500°C, siendo las atmósferas preferidas las siguientes:

CO₂: 9,5 a 10,5%
H₂O: 16 a 17,5%
N₂: 72 a 73%
O₂: 0,0 a 1,7%

En el proceso de reposo posterior al del afino, el intervalo de temperaturas elegido es el de 1.000 a 1.300°C, siendo las atmósferas elegidas las siguientes:

CO₂: 8,5 a 9,5%
H₂O: 16 a 17,5%
N₂: 73 a 73,5%
O₂: 0 a 1,7%

El intervalo de presiones en los procesos de fusión afino y reposo, las cámaras estarán sometidas

a una sobrepresión respecto a la atmósfera del entorno, comprendida entre los valores de presión atmosférica más 1×10^{-5} kg/cm² y presión atmosférica más 5×10^{-5} kg/cm².

En el tratamiento térmico posterior a la obtención de los bulbos, el mismo, se mantiene durante un intervalo de tiempo entre 10 y 20 minutos, a una temperatura comprendida entre 10 y 30°C inferior a la temperatura de reblandecimiento dilatométrico (Tr), la cual varía en función de las características de cada tipo de composición de vidrio.

Para evitar deformaciones en los bulbos de vidrio, se hace necesario que el tratamiento térmico (revelado de color), se realice manteniendo el bulbo en posición vertical, de pie, por tal motivo el transporte de estos artículos, en la unidad de tratamiento térmico, no puede realizarse mediante el sistema tradicional de un tapiz de acero inoxidable más o menos tupido, por tanto es necesario desarrollar un transporte genuino para este tipo de tratamiento térmico.

La temperatura de revelado está comprendida en 520 y 540°C, para nuestro tipo de vidrio.

Descrito suficientemente en que consiste la presente solicitud de Patente de Invención, en correspondencia con los planos adjuntos, se comprende que podrán introducirse en la misma cualesquiera modificaciones de detalle que se estimen convenientes, siempre que no se altere la esencia de la Patente que queda resumida en las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, que emiten luz visible infrarroja, también llamadas lámparas infrarrojas, emitiendo una luz roja en el espectro visible, caracterizado en que dicho procedimiento automático y en continuo contiene las siguientes fases:

- Mezcla de composición sodiocálcica con cromóforos y reductor iónico, especialmente óxido cuproso Cu_2O , óxido de estaño, y como reductor carbón en polvo.
- Proceso de fusión automático y en continuo con temperaturas y atmósferas controladas.
- Proceso de afino con temperaturas y atmósferas controladas.
- Proceso de reposo con temperaturas y atmósferas controladas.
- Tratamiento térmico final.

2. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo específico de concentración de óxido cuproso es de 0,1 a 2% en peso sobre el total de vidrio obtenido.

3. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo específico de concentración de cromóforos óxido de estaño es de 0,1 a 2% en peso sobre el total de vidrio obtenido.

4. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo específico de concentración del reductor iónico carbón en polvo, es de 0,02 a 0,25% en peso sobre el total de vidrio obtenido.

5. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que en el proceso de fusión se observa un intervalo de temperaturas entre 1.300 a 1.500°C.

6. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo de concentración en volumen de la composición de los gases que componen la

atmósfera del denominado proceso de fusión, es de CO_2 : 9,5 a 10,5%, H_2O : 16 a 17,5%, N_2 : 72 a 73%, O_2 : 0,0 a 1,7%.

7. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo de temperaturas en el denominado proceso de afino es de 1.400 a 1.500°C.

8. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que la composición de la atmósfera en el proceso de afino es de CO_2 : 9,5 a 10,5%, H_2O : 16 a 17,5%, N_2 : 72 a 73%, O_2 : 0,0 a 1,7%.

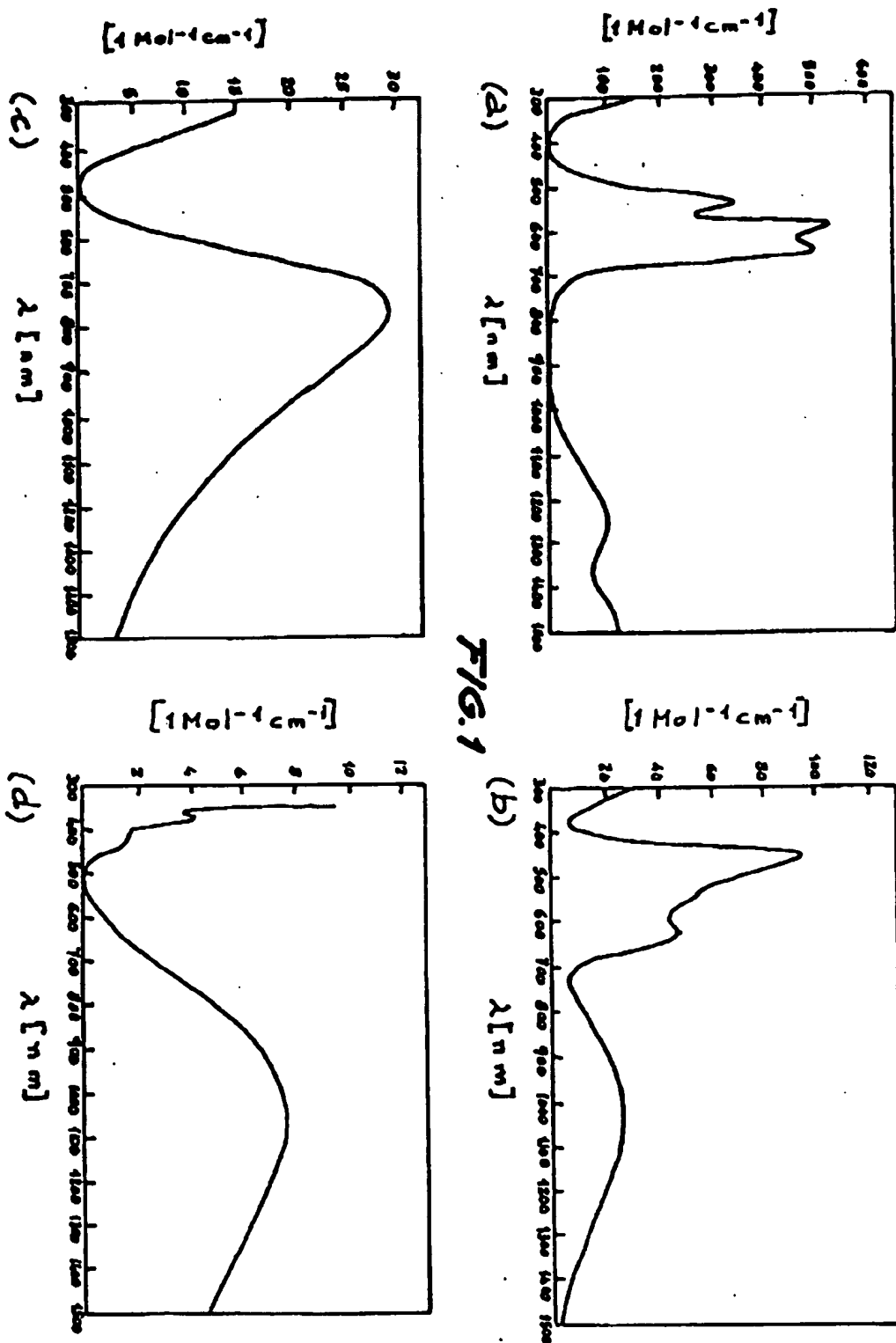
9. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo de temperaturas programadas para el proceso de reposo es entre 1.000 a 1.300°C.

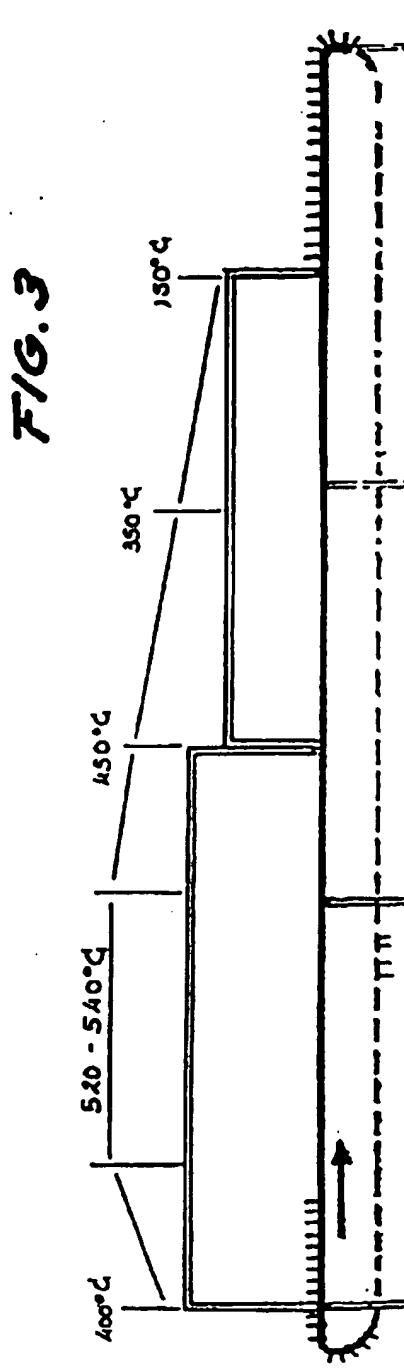
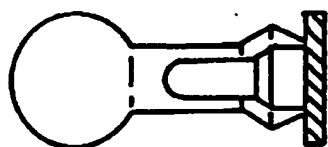
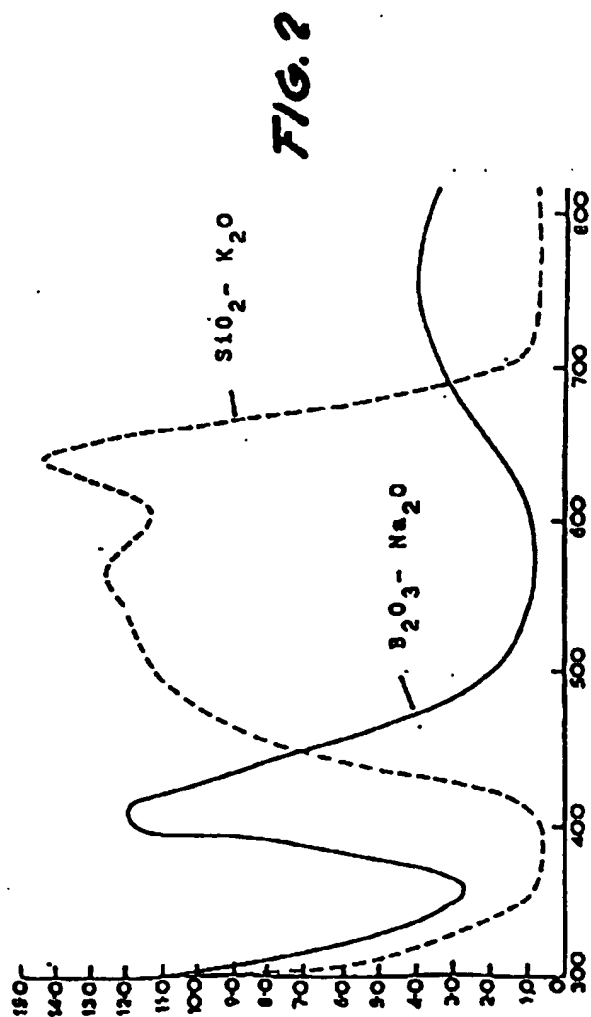
10. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que la composición de la atmósfera que se observa en el proceso de reposo es de CO_2 : 8,5 a 9,5%, H_2O : 16 a 17,5%, N_2 : 73 a 73,5%, O_2 : 0,0 a 1,7%.

11. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el intervalo de presiones de los procesos de fusión afino y reposo, es entre los valores de: presión atmosférica más 1×10^{-5} kg./cm² y presión atmosférica más 5×10^{-5} kg./cm².

12. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizado según la 1ª reivindicación en que el tratamiento térmico consiste en mantener el bulbo de vidrio durante 10 a 20 minutos a una temperatura comprendida entre 10 y 30°C inferior a la temperatura de reblandecimiento dilatométrico, la cual varía en función de las características de cada tipo de composición de vidrio.

13. Procedimiento de fabricación automática en continuo de vidrio rojo para lámparas de iluminación, caracterizada según la 1ª reivindicación en que en el tratamiento térmico posterior a la obtención de los bulbos, se hace necesario que el bulbo ocupe una posición vertical de pie, transportándose dichos bulbos por el interior del horno de tratamiento térmico sobre una cinta en continuo de acero inoxidable o similar, dispuesto de las correspondientes púas perpendiculares a dicha cinta.







OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 081 249

⑫ N.º solicitud: 9301612

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 17.07.93

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.º: C03C 4/02, 3/078

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | US 3779734 A (FABRICA DE STICLARIE TURDA) (18.12.73) * Columnas 1-3 * | 1 |
| A | A. DURAN y col. "Study of the colouring process in copper ruby glasses by optical and EPR spectroscopy". J.Mat.Sci. 19 (1984), 1468-1475. | |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
28.12.95

Examinador
M.P. Corral Martínez

Página
1/1